



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

PLATINOVÉ KOVY V ODPADNÍCH A POVRCHOVÝCH VODÁCH

PLATINUM GROUP ELEMENTS IN WASTE AND SURFACE WATERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Matěj Novotný

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0925/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Matěj Novotný	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	Mgr. Renata Komendová, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Platinové kovy v odpadních a povrchových vodách

Zadání bakalářské práce:

Přehledná aktuální literární rešerše týkající se vlastností platinových kovů a jejich sloučenin, použití, cest vstupu a metod stanovení v jednotlivých složkách životního prostředí se zaměřením na povrchové a odpadní vody.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Matěj Novotný
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá podrobnějším popisem platinových kovů, jejich výskytem v povrchových a odpadních vodách a možnostmi jejich stanovení. V současné době jsou platinové kovy hojně využívány v automobilovém průmyslu jakožto součást katalyzátorů nebo také v medicíně a šperkařství. V důsledku uvolňování těchto kovů v čisté podobě i v podobě oxidů dochází k jejich následné akumulaci, což přímo ovlivňuje faunu i floru. To má za následky zhoršení životních podmínek i zdravotního stavu některých organismů.

ABSTRACT

This assignment provides a detailed description of platinum metals, their occurrence in surface and waste water and their determination options. Currently, platinum metals are widely used in the automotive industry as a part of a catalyst, as well as in medicine and jewelery. Release of these metals in pure form and the form of oxides leads to their subsequent accumulation, which directly affects fauna and flora. Due to that, the living conditions and health status of some organisms are getting worse.

KLÍČOVÁ SLOVA

Platinové kovy, platina, palladium, rhodium, životní prostředí, automobilové katalyzátory, odpadní voda, emise, ICP-MS, AAS, voltametrie.

KEY WORDS

Platinum metals, platinum, palladium, rhodium, environment, automotive catalysts, waste water, emission, ICP-MS, AAS, voltametry.

NOVOTNÝ, M. *Platinové kovy v odpadních a povrchových vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí bakalářské práce Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné rady, konzultace a cenné připomínky poskytnuté při zpracování daného tématu.

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část	8
2.1	Stavba a použití automobilových katalyzátorů.....	8
2.1.1	Historie	8
2.1.2	Současnost.....	9
2.2	Platinové kovy	9
2.2.1	Platina a její sloučeniny.....	10
2.2.1.1	Reaktivita.....	11
2.2.1.2	Oxidy	11
2.2.1.3	Sulfidy	12
2.2.1.4	Halogenidy.....	12
2.2.1.5	Komplexní sloučeniny	12
2.2.1.6	Toxicita platiny.....	12
2.2.1.7	Platina v životním prostředí.....	14
2.2.2	Palladium a jeho sloučeniny.....	15
2.2.2.1	Reaktivita.....	16
2.2.2.2	Oxidy	16
2.2.2.3	Sulfidy	16
2.2.2.4	Halogenidy.....	17
2.2.2.5	Komplexní sloučeniny	17
2.2.2.6	Toxicita palladia	17
2.2.2.7	Palladium v životním prostředí.....	18
2.2.3	Rhodium a jeho sloučeniny	19
2.2.3.1	Reaktivita.....	20
2.2.3.2	Oxidy	20
2.2.3.3	Sulfidy	20
2.2.3.4	Halogenidy.....	21
2.2.3.5	Komplexní sloučeniny	21
2.2.3.6	Toxicita rhodia.....	21
2.2.3.7	Rhodium v životním prostředí.....	21
2.3	Spalovací motory	21
2.3.1	Dvoudobé motory.....	22
2.3.2	Čtyřdobé motory	22
2.3.3	Zážehové motory.....	23
2.3.4	Vznětové motory	23

2.3.4.1	AdBlue.....	23
2.4	Euro normy	24
2.4.1	Euro normy pro lehká vozidla.....	24
2.4.2	Euro normy pro těžká vozidla	25
2.4.3	Kauza VW	25
2.5	Metody stanovení platinových kovů.....	26
2.5.1	Sorpce Pt a Pd na pevné sorbenty	26
2.5.2	Voltametrie.....	27
2.5.3	Atomová absorpční spektrometrie	27
2.5.4	ICP-MS.....	28
3	Praktická část	30
3.1	Vzorkování a úprava vzorků.....	30
4	Závěr	32
5	Použitá literatura	33

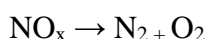
1 ÚVOD

Platinové kovy jsou jedny z nejvzácnějších kovů na planetě Zemi. I přes jejich vysokou cenu jsou hojně využívány převážně v automobilovém průmyslu jakožto součást katalyzátorů výfukových plynů. Zde se využívá úzkých trubiček připomínající včelí plástve, kde dochází k štěpení škodlivých a toxických plynů jako jsou oxidy dusíku (NO_x), oxidu uhelnatého (CO) nebo spálených uhlovodíků (C_nH_m) na méně toxické nebo netoxické látky jako jsou voda (H_2O), oxid uhličitý (CO_2) nebo dusík (N_2). Tyto procesy však potřebují k fungování velmi vysoké teploty (až 900°C) což má za následek oxidaci a postupné uvolnění platiny do životního prostředí. Kromě automobilového průmyslu je například platina hojně využívána v lékařství při onkologické léčbě. V důsledku toho se v posledních letech koncentrace platinových kovů v životním prostředí neustále zvyšuje. Součástí bakalářské práce je seznámení s platinovými kovy, problematikou jejich uvolňování do životního prostředí a metodami jejich stanovení, jako je atomová absorpční spektrometrie (AAS), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a voltametrie.

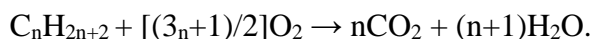
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Stavba a použití automobilových katalyzátorů

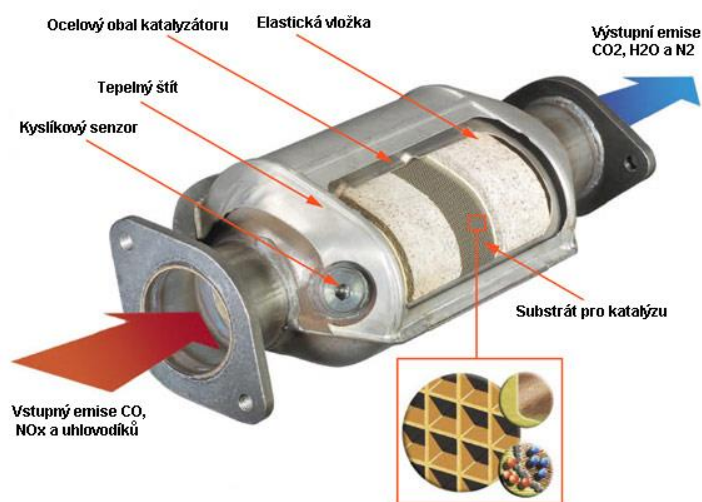
Automobilový katalyzátor slouží k přeměně složitějších molekul uhlovodíků a oxidů uhlíku a dusíku, vzniklých při spalování fosilních paliv v benzínových a naftových motorech, na jednodušší molekuly. Výfukové plyny, které jsou toxické, se díky tomu stávají netoxickými. K tomu se používají platinové kovy, které právě tuto katalytickou reakci umožní, protože z reakcí vystupují beze změny. Samotný katalyzátor je tvořen z ušlechtilé oceli, uvnitř které jsou platinové kovy nanášeny na povrch trubiček a kanálků. To zaručuje největší možnou reakční plochu. Aby katalyzátor správně fungoval, musí dosáhnout provozní teploty, která je 300°-600°C. Nejprve dochází na částech z platiny a rhodia k redukci [1]:



A následné oxidaci na platino-paladiové části kyslíkem [1]:



Kromě platinových kovů katalyzátory obsahují taky různé keramické kompozity.



Obrázek 1.- Schéma automobilového katalyzátoru [2]

2.1.1 Historie

Katalyzátor vynalezl v 50. letech 20. století v USA francouzský strojní inženýr a expert na katalytické zpracování ropy Eugene Houdry, jenž byl znepokojen smogovou situací v Los Angeles. Proto založil firmu na výrobu katalyzátorů pro komíny, posléze vysokozdvížené vozíky a v poslední řadě pro automobily [3].

První sériově vyráběný automobil s katalyzátorem byl v roce 1975 vůz od firmy Cadillac. Katalyzátor v tomto automobilu však nebyl dokonalý. Opravdu funkční katalyzátor byl vynalezen až v roce 1980 [1].

2.1.2 Současnost

V současné době používáme dva druhy katalyzátorů, dvoucestný a trojcestný. Ty jsou schopny odstranit až 97 % uhlovodíků, 90 % oxidů dusíku a 96 % oxidu uhelnatého.

Dvoucestný katalyzátor potřebuje větší množství kyslíku ve spalínách a dokáže redukovat pouze CO a uhlovodíky. Tyto katalyzátory jsou používány u motorů s karburátory, kde můžeme nastavit přesycení směsi kyslíkem.

Trojcestný katalyzátor, na rozdíl od dvoucestného, je schopen redukovat i NO_x avšak pro jeho fungování je potřeba přesný poměr spalín a kyslíku. To zaručuje takzvaná lambda sonda, která je umístěna na konci výfuku a přes řídicí jednotku řídí poměr vzduch-palivo ve směsi.

Použití katalyzátorů je v 21. století již nezbytným standardem, který je řízen tzv. EURO normou [3].

2.2 Platinové kovy

Platinové kovy jsou skupina šesti prvků patřící do skupiny druhé a třetí triády skupiny VIII.B. Tato šestice je rozdělena do tří dvojic prvků, které mají podobné chemické vlastnosti. Jde o prvky ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium a platinu [4]. Jde o jedny z nejvzácnějších prvků v přírodě, což má veliký vliv na jejich cenu. V půdě se nacházejí jako ryzí nebo jako součást některých rud. Podle některých studií může dosahovat množství emitovaných platinových kovů 1,5-6 gramů na jedno vozidlo [5]. Díky jejich extrémní inertnosti by se mohlo zdát, že nejsou toxické, avšak v některých formách solí mohou být až karcinogenní [6].



Obrázek 2.- Graf vývoje ceny platiny [7]



Obrázek 3.- Graf vývoje ceny palladia [8]



Obrázek 4.- Graf vývoje ceny rhodia [9]

2.2.1 Platina a její sloučeniny

Jde o chemický prvek šedobílé barvy, má dobré tažné, elektricky vodivé a chemicky odolné vlastnosti. Se svojí elektronovou konfigurací $[Xe] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ se nachází v oxidačních stavech I, II, III, IV, VI, avšak nejčastěji nabývá oxidačního čísla II a IV. Má dobré komplexotvorné vlastnosti. V krystalickém stavu má podobu kubickou [4].

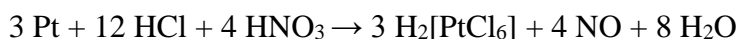
Výroba platiny spočívá v rozpouštění rudy v horké lučavce královské (roztok kyseliny dusičné s kyselinou chlorovodíkovou v poměru 3:1). Tím dojde k rozpuštění všech ostatních kovů, ty se zpětně vysrážejí pomocí $Ca(OH)_2$ a z roztoku odfiltrují. Roztok se následně odpaří a žihá. Vzniklá platina, strukturou připomínající houbu, je po promytí HCl lisována. Platina se posléze používá ve šperkařství, lékařství pro výrobu nástrojů a protéz, elektronice nebo chemickém průmyslu jako chemické nástroje a katalyzátory [10].

Tabulka 1.- Fyzikální vlastnosti Platiny [10]

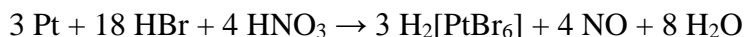
Chemická značka	Pt
Atomová hmotnost	195,08
Protonové číslo	75
Teplota tání	1772 °C
Teplota varu	3827 °C
Hustota	21,45 g/cm³

2.2.1.1 *Reaktivita*

Sama o sobě je platina velmi dobrým katalyzátorem chemických reakcí. Vůči kyslíku je nejstálější, avšak ze všech platinových kovů je nejméně stálá [5]. Díky své inertnosti není rozpustná ve vodě ani v minerálních kyselinách kromě lučavky královské, kde se tvoří kyselina hexachloroplatičitá [11]:

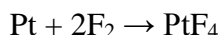


Dále pak v období lučavky, avšak při přípravě je místo kyseliny chlorovodíkové použita kyselina bromovodíková:



S ostatními prvky platina za zvýšené teploty nejochotněji reaguje se sírou a kyslíkem, dále pak s tellurem, fosforem a selenem.

Za laboratorní teploty reaguje s fluorem nebo chlorem [10].



Platina také absorbuje vodík, kterého může být až stonásobek jejího objemu, dále pak malé množství helia [12].

2.2.1.2 *Oxidy*

Jak již bylo zmíněno výše, platina za zvýšené teploty reaguje spolu s kyslíkem za vzniku PtO oxidu platnatého a Pt₂O₅ oxidu platičitého. Na mokré cestě lze srážením hydrátu kyseliny disulfoplatité HPt((SO₄)₂) · H₂O pomocí hydroxidu vysrážet hydratovaný Pt₂O₃ oxid platitý. Podobnou metodou lze připravit také prakticky nejstabilnější oxid platičitý PtO₂ v hydratované podobě. Připravíme jej srážením chloridu platičitého PtCl₄ spolu se slabým hydroxidem, například hydrogenuhličitanem sodným – NaHCO₃. Výsledkem je červenohnědá sraženina, která je rozpustná jak v silných kyselinách, tak v silných zásadách. Avšak zahříváním dochází k odštěpování vody a tím také klesá jeho rozpustnost v kyselině [12].

2.2.1.3 Sulfidy

Přímým zahříváním platiny a síry můžeme získat nejjednodušší sulfid platnatý – PtS. Tato černá sraženina je dobře odolná vůči alkalickým a kyselým roztokům. V krystalické podobě je odolná i vůči lučavce královské. PtS lze také získat na mokré cestě zaváděním sirovodíku do kyseliny tetrachloroplatnaté. V případě, že sirovodík zavádíme do roztoku kyseliny chlorplatičité, získáme sulfid platičitý – PtS₂, jenž je stejně stálý vůči kyselinám a zásadám jako PtS. Je však rozpustný v polysulfidech [12].

2.2.1.4 Halogenidy

Veškeré halogenidy platiny jsou stálé jen ve velmi úzkém rozsahu teplot. S přibývajícím teplotou dochází redukci až na PtCl, naopak s teplotou snižující se jsou stabilnější oxidované formy jako PtCl₄. Rozsah stability těchto solí se pohybuje od 370 až po 583 °C.

Všechny soli získáváme zahříváním houbovitě platiny nebo její kyseliny v proudu příslušného halogenu. Tyto soli jsou dobře rozpustné ve vodě nebo tvoří komplexní sloučeniny [12].

2.2.1.5 Komplexní sloučeniny

Platina tvoří mnoho komplexních sloučenin. Dělíme je na acidosloučeniny a amoniakáty. Acidosloučeniny mají tři základní sumární vzorce, odvozené od koordinačního čísla platiny. M₂(PtX₄), M(PtX) a M₃(PtX₆). Mezi hlavní acidosloučeniny patří hexachlorplatičitany odvozené od kyseliny hexachlorplatičité.

Amoniakáty jsou komplexy obsahující amonnou nebo nějakou jinou dusíkatou bázi vázanou na platinu. Obecný vzorec je (Ptam₄)X² a (Ptam₆)X₄. Získáváme je povařením příslušné kyseliny v nadbytku amoniaku. Tyto komplexy ovšem při teplotách převyšující teplotu 250°C amoniak zpětně štěpí. Stejně jako soli jsou i komplexy dobře rozpustné ve vodě. Dále pak rozlišujeme polohy ligandu *cis* a *trans* [12].

1) Zkratkou „am“ je myšlen libovolný dusíkatý ligand jako například amoniak či azid.

2) Zkratkou „X“ je myšlen halogen.

2.2.1.6 Toxicita platiny

Platina patří mezi neesenciální prvky, používá se k výrobě lékařských slitin a ortopedických materiálů. Do organismu se dostává nejčastěji inhalací, protože zažívací trakt ji absorbuje málo. Z těchto důvodů mají největší koncentraci platiny v těle horníci a ostatní lidé pracující s platinou. V posledních 20 letech neustále narůstá využití platiny v automobilovém průmyslu jako součást katalyzátorů, čímž se dostává do životního prostředí jako PtO [13].

Elementární platina má nealergenní účinky, avšak v případě, že je platina v podobě soli, je její toxicita mnohonásobně větší [14]. První zaznamenaný případ účinků platiny na člověka byl v roce 1911 u pracovníků ve fotoateliéru. Pracovníci trpěli podrážděním hrdla a nosu. Ukázalo se, že je to způsobeno právě platinou, která byla používána v komplexu platinové soli. Dalšími příznaky bylo kýchaní, výtoky z nosu, dušnost nebo cyanóza. Latentnost symptomů se pohybovala od týdnů až po několik let v důsledku intenzity expozice solím.

Koční testy ukázaly, že při styku s hexachlorplatiničitanem sodným nebo amonným o koncentraci 10^{-9} g/ml dochází k podráždění a zarudnutí pokožky. Při inhalaci této soli dochází k okamžité astmatické reakci [15].

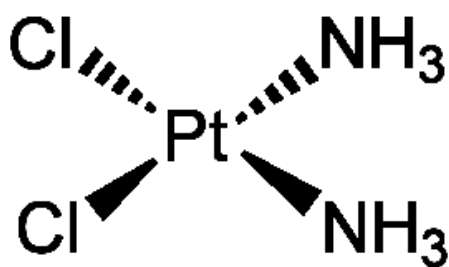
Od roku 1965, kdy bylo prokázáno, že některé soli platiny účinně fungují proti bakterii *E. coli*, byly tyto soli nasazovány v nemocnicích jakožto velmi účinný lék proti některým druhům rakoviny, jako je rakovina vaječníků, varlat, močového měchýře nebo hlavy a krku. Nejvíce byla používána sůl $(Ptam_2)Cl_2$ – tak zvaná cis platina nebo 1,1-cyklobutandicarboxylát platnatý. Jelikož nejsou odpadní vody z nemocničních zařízení nijak zpracovávány, dostávají se tyto látky přímo do odpadu a dále pak čistíren odpadních vod. Koncentrace platiny v těchto vodách byla v roce 1997 odhadována na 115-125 ng/l za rok. V současné době se tyto hodnoty pohybují v jednotkách ng/l za rok. V současné době je cisplatina, kvůli její cenové dostupnosti nejpoužívanějším chemoterapeutickým médiem [16] [17] [18].

V roce 2001 bylo ve Vídni podrobena 106 lidí testu na platinu v moči. Do moči se dostává ze vzduchu, vody nebo také potravy. Stanovované hodnoty byly vztaženy na množství vyloučeného kreatininu z těla. Výsledky ukázaly, že u zkoumaných jedinců dosahovala koncentrace platiny v moči až 3,72 ng/g kreatininu [6].

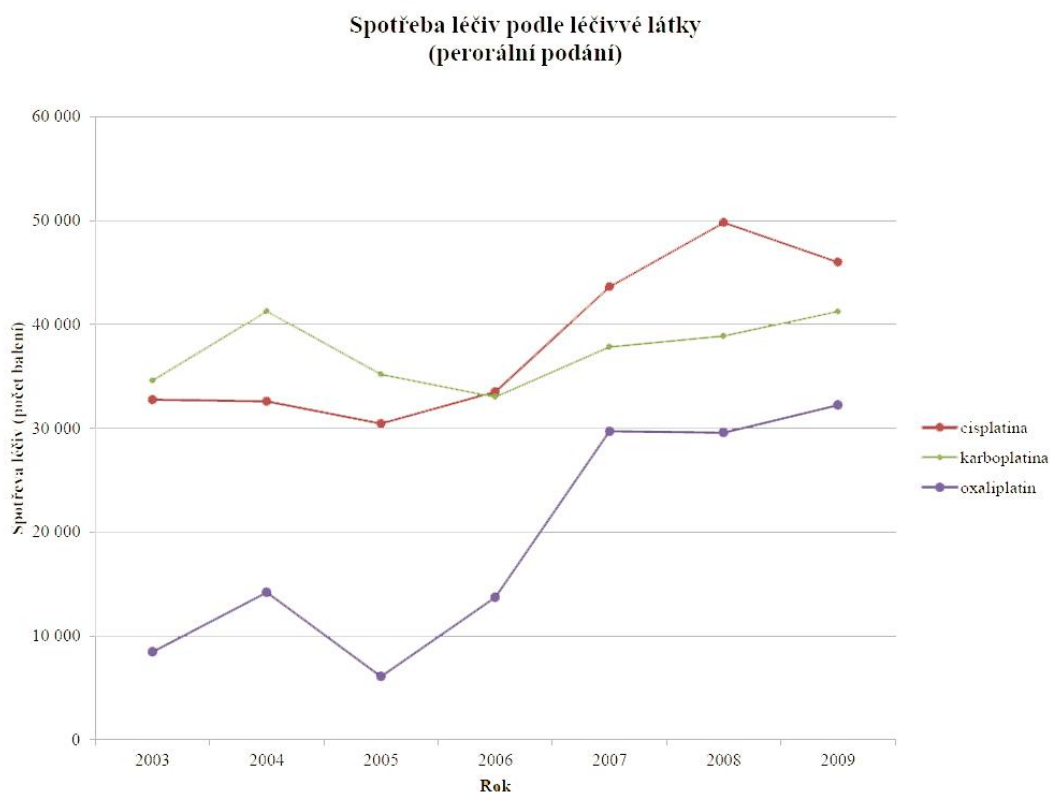
Toxicita platiny je u zvířat podobná jako u lidí. V případě, že jde o platinu elementární, ne však v práškové podobě, toxické účinky jsou prakticky nulové. Soli mají na zvířata vážné toxické účinky.

U krys při kontaktu s komplexy platiny docházelo ke křečím a průjmům. V případě orálního podání jemné práškové platiny docházelo k nekrotickým změnám zažívacího traktu.

U kůže králíků způsobily soli platiny podráždění a u makaků podobně jako u lidí, dýchací problémy [15].



Obrázek 5.- Cisplatina [19]



Obrázek 6. - Spotřeba léčiv na bázi platiny [20]

Momentálně není známo, že by měla platina karcinogenní účinky [15].

2.2.1.7 Platina v životním prostředí

Jak již bylo uvedeno výše, platinu můžeme v přírodě nalézt většinou v ryzím stavu v doprovodu ostatních platinových nebo jiných ušlechtilých kovů jako jsou zlato, měď, palladium, osmium. Zřídka kdy se platina vyskytuje jako sloučenina v podobě minerálu. Nejznámějšími minerály jsou niggliit PtS , sperrylit $PtAs_2$, luberoit Pt_5Se_4 a další [10].

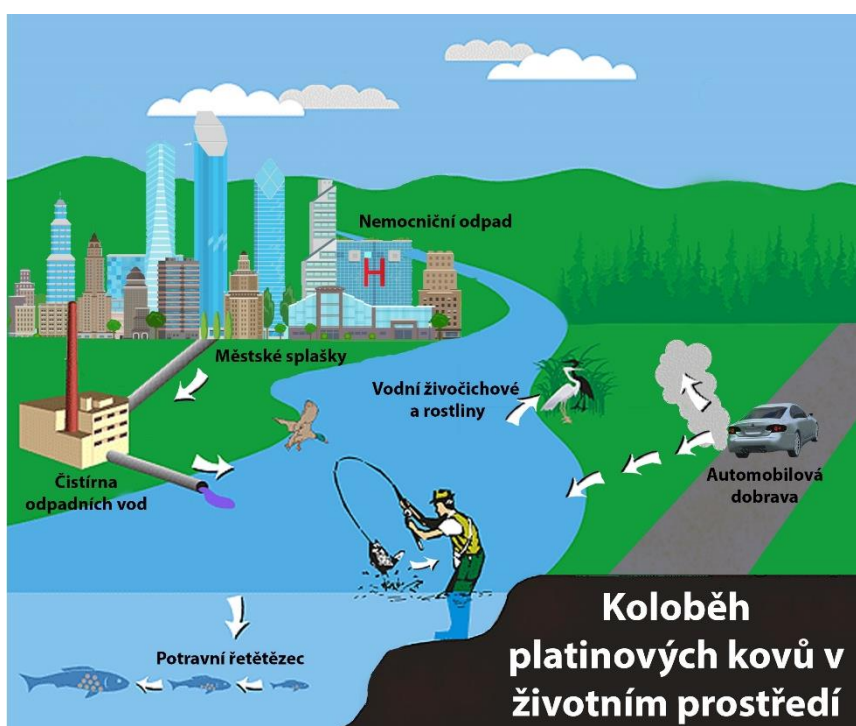
V poslední řadě můžeme platinu nalézt ve formě oxidů, nejčastěji v blízkosti pozemních komunikací.

Studie v 80-90. letech ukázaly, že do roku 1980 byla úroveň platiny v oceánech, přesněji v Pacifickém oceánu, pouhých 150 ng/l. Spolu se zvyšováním dopravního ruchu a především se zvýšeným používáním automobilových katalyzátorů vzrostla koncentrace na Kalifornském pobřeží na hodnoty od 100 pg/l u povrchové vody až po 250 pg/l naměřené v hloubce 4500 m. Hladina platiny u řas se pohybovala v rozmezí 0,1 až 1 mg/l. Největší hodnoty byly u řas v blízkosti pobřeží. V některých minerálních pramenech v Kanadě byl stanoven obsah platiny na 5 ng/l.

V pitné vodě byl limit platiny stanoven na 100 pg/l, což je stejná hodnota jako pro Tichý nebo Indický oceán. Avšak celosvětově nejvíce platiny se nachází v Baltském moři a to cca 2200 pg/l.

Podle australské studie z roku 1986 člověk dostane průměrně do těla prostřednictvím jídla 1,44 μg platiny denně. Tento experiment byl proveden i na některých ostrovech v Jižním Pacifiku se stejnými výsledky [15].

Kromě již rozpuštěné platiny se v přírodě, nejčastěji v okolí komunikací objevují pevné částičky obsahující platinu. V roce 1986 byly v prachu na listech vegetace poblíž komunikací pozorovány velmi vysoké koncentrace platiny a to 0,7 mg/l. V okolí německých dálnic bylo prokázáno, že koncentrace platiny může dosahovat až několika set nanogramů. Z těchto dat bylo vypočítáno, že do roku 2018 by mohlo množství emitované platiny na celém území Německa dosáhnout až 2 tun. Experimentálně bylo prokázáno, že se platina nejvíce rozpouští v dešťové vodě při pH 1 avšak maximálně 0,5%. Ovšem za předpokladu běžných podmínek je rozpustnost zhruba 100x menší. Proto nejvyšší možná rozpustnost platiny, které lze i za nejextrémnějších podmínek dosáhnout je 0,03% [16].



Obrázek 7.- Koloběh platinových kovů v životním prostředí

2.2.2 Palladium a jeho sloučeniny

Jde o chemický prvek bílé lesklé barvy. Stejně jako platina má výborné elektricky a tepelně vodivé vlastnosti. Se svojí elektronovou konfigurací $[\text{Kr}] 4f^{14} 5d^{10}$ nabývá oxidačních stavů II, III, IV přičemž nejčastěji nabývá právě oxidačních stavů II a IV. Ze všech platinových kovů má palladium nejmenší teplotu tání [4].

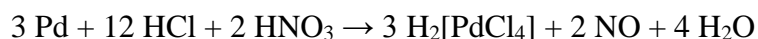
Na rozdíl od platiny nejvíce palladia získáváme z anodových kanálků po rafinaci zinku a mědi. Také jej můžeme připravit z rud rozpuštěním rud v lučavce královské. Získané komplexy následně redukuje vodíkem a tavíme na surový kov [21].

Tabulka 2.- Fyzikální vlastnosti Palladia [22]

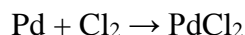
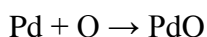
Chemická značka	Pd
Atomová hmotnost	106,42
Protonové číslo	46
Teplota tání	1552 °C
Teplota varu	2927 °C
Hustota	11,9 g/cm³

2.2.2.1 *Reaktivita*

Spolu s platinu je druhým nejméně stálým kovem ze skupiny platinových kovů [5]. Palladium má skvělé absorpční vlastnosti pro plyny. Pro vodík se stává dokonce polopropustným, přičemž jeho polopropustnost s teplotou vrůstá. Při teplotě 80°C za standardního tlaku je poměr palladia k „rozpuštěnému“ vodíku 1:900 [5]. Díky tomu se využívá jako katalyzátor, zejména pak jako katalyzátor hydrogenizačních reakcí [12]. Palladium je v surovém stavu nerozpustné, kromě lučavky královské, syčené kyseliny chlorovodíkové [21] nebo koncentrované kyselině dusičné [12].



Za zvýšené teploty reaguje se sírou, kyslíkem, tellurem, fosforem, selenem či chlorem



2.2.2.2 *Oxidy*

Nejjednodušší oxid palladnatý - PdO získáme zahříváním palladia v podobě prášku v proudu čistého kyslíku. Tím získáme černý prášek, jenž je nerozpustný v minerálních kyselinách, včetně lučavky královské. Hydratovanou podobu oxidu získáme hydrolyzou a následným srážením Pd(NO₃)₂. Tato podoba je také černá a rozpustná jak ve vodě, tak v kyselinách. Při zvýšené teplotě nebo reakci s vodíkem za normálních podmínek dochází k zpětné redukci na kov a kyslík [12].

2.2.2.3 *Sulfidy*

Stejně jako u oxidů získáváme PdS - sulfid palladnatý přímým směřováním palladiové soli a síry. Výsledkem jsou nerozpustné krystaly. Intenzivním zahříváním získáme ještě, vůči kyselinám, inertnější látku PdS₂ – sulfid palladičitý, která ovšem za vyšších teplot přechází zpět na PdS. Hydratovaný sulfid palladnatý získáváme mokrou cestou srážením solí palladia spolu se sirovodíkem. Výsledkem je černohnědá sraženina, která není rozpustná pouze ve zředěné kyselině chlorovodíkové a v sulfidu amonném [12].

2.2.2.4 Halogenidy

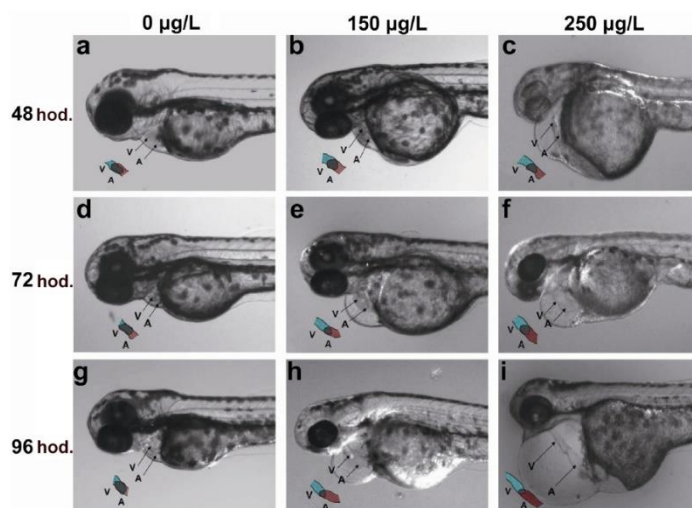
Soli palladia připravujeme přímou syntézou kovu a ligandu, halogenu, za vysokých teplot. Tím získáme bezvodé soli, které nejsou rozpustné ve vodě. Další z možností je rozpouštění oxidů například v kyselině sírové za vzniku $\text{PdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hydratované podoby jsou kromě kyselin rozpustné také ve vodě. Všechny soli mají odstíny červené, hnědé až černé [12].

2.2.2.5 Komplexní sloučeniny

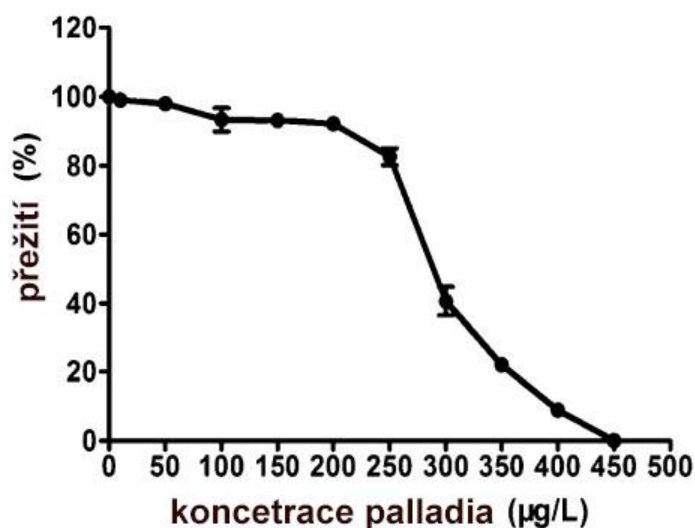
Palladium tvoří velký počet tetrachloropalladatanových a jiných méně zastoupených komplexů s obecným vzorcem $\text{M}_2[\text{PdX}_4]$. Kromě těchto komplexů známe komplexy amonné, jenž vznikají reakcí palladiových solí spolu s plynným amoniakem. Tyto komplexy jdou reakcí s lučavkou převést na chlorové komplexy. Některé z těchto komplexů lze připravit reakcí palladia s lučavkou královskou, chlorem a chloridem draselným [12].

2.2.2.6 Toxicita palladia

V dřívějších dobách byl chlorid palladičitý předepisován jako lék na tuberkulózu [22] ve formě injekcí, protože je trávicím traktem špatně vstřebatelný [23]. V dnešní době jsou již všechny sloučeniny palladia považovány za vysoce toxické a karcinogenní. Samotné palladium (například v podobě šperku) může u některých jedinců vyvolat přecitlivělost [22]. Výzkumy prokázaly, že až 8% zkoumaných jedinců bylo citlivých na šperkařské slitiny palladia. Například inhalace palladiového prachu může způsobit dýchací problémy, jako jsou dušnost, či astma. Po požití solí nastává horečka a hemolýza. V případě injekčního podání dochází v místě vpichu k zarudnutí až nekróze místa. Doposud neexistují záznamy o toxických účincích palladia obsaženého v automobilových emisích. Tyto toxické účinky byly potvrzeny na laboratorních zvířatech [23]. U nich byla zkoumána akumulace, přežití a srdeční vady u embryí testovacích rybek *Danio rerio*. Akumulace palladia byla zkoumána tak, že u ryb, byla nejdříve odebrány embrya, které byly posléze udržovány ve fyziologickém roztoku. Do roztoku bylo poté přidáno ekvivalentní množství PdCl_2 a to 5, 50, 100 a 150 $\mu\text{g/l}$. Po 48 hodinách bylo vždy dvacet embryí z každého vzorku odebráno, zbaveno chorionu (zárodečný obal) a nakonec třikrát promyto fyziologickým roztokem. U embryí byly pozorovány změny na velikosti a vzdálenosti srdečních síní a komor. Embrya byla poté zvážena a rozpuštěna v lučavce královské. Roztok byl stanovován za pomoci ICP-MS [24]. Dále bylo zkoumáno líhnutí a přežití po vystavení účinkům palladia. *Danio* byly přeneseny do Petriho misek kde jim každých 24 hodin, byly měněny roztoky s PdCl_2 o koncentracích počínaje 50 konče 450 $\mu\text{g/l}$. Bylo sledováno líhnutí přežití embryí po 72 a 96 hodinách. Srdeční vady byly stejně jako u předchozích experimentů zkoumány tak, že embrya byla vystavena rozdílným koncentracím, avšak namísto ve fyziologickém roztoku byla umístěna do roztoku 3% methylcelulózy. Po expozici bylo každých 30 vteřin měřeno srdeční tep [24].



Obrázek 8.- Zobrazení změny srdečních síní a komor ve srovnání s embryem nevystaveného palladiu. [24]



Obrázek 9.- Úmrtí embrií v % v závislosti na koncentraci palladia [24]

2.2.2.7 Palladium v životním prostředí

Stejně jako platina se palladium v přírodě kromě rudy vyskytuje v podobě nerostů a minerálů. Mezi ně patří například mertieit - $\text{Pd}_{11}(\text{Sb,As})_4$, telluropalladinit - Pd_9Te_4 nebo temagamit - Pd_3HgTe_3 .

V pitné vodě nebyl limit pro palladium stanoven, protože veškeré vzorky měly koncentraci pod detekční limit 15 ng/l.

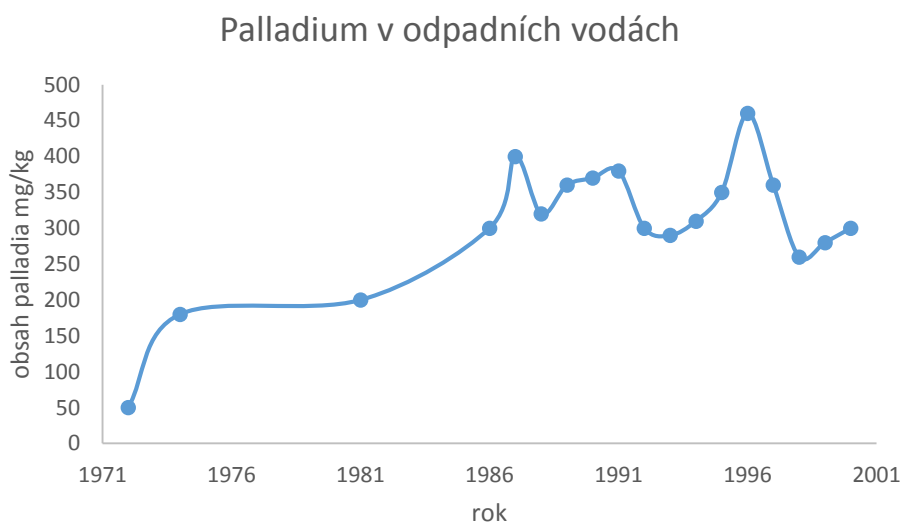
Bylo vyzkoumáno, že koncentrace palladia v Pacifiku byla před rokem 1980 stanovena na 40 ng/l. V roce 1989 byla stanovena koncentrace palladia v řece Rýn na 0,4 ng/l. Celkově v přírodních sladkých vodách se může pohybovat koncentrace přibližit až k 1 ng/l. Na některých místech Kanady s mineralizovanou vodou byla stanovena koncentrace palladia 5 ng/l [16]. Nejvíce palladia bylo naměřeno v Japonském prameni v Osace a to 22 ng/l.

U mořské vody může být koncentrace palladia až 70 pg/l, jež byla naměřena v Tichém oceánu [23].

Stejně jako u platiny je koncentrace palladia v blízkosti německých komunikací poměrně vysoká. Pohybuje okolo 100 ng/kg.

Na základě dalších výzkumů bylo prokázáno, že obsah palladia v městských stokách (konkrétně města Stuttgart) se mezi lety 1972 – 2001 zvýšil. Vzorkování probíhalo ve velkém měřítku, kdy bylo přibližně 69 tun kalu vysušeno teplotou dosahující 950°C, posléze proseto a homogenizováno. Analyzováno bylo vždy však pouze 3 x 100mg sušiny. Do městských stok se palladium dostávalo z velké části spolu se stříbrem z amalgámových plomb [25].

Na rostliny nemá palladium žádné negativní účinky. Jen některé druhy vodních rostlin, které jsou již samy o sobě citlivé na změnu podmínek okolí, jsou na palladium citlivé a jeho přítomnost ve vodě může vést k uhynutí rostliny [21].



Obrázek 10.- Palladium v odpadních vodách

2.2.3 Rhodium a jeho sloučeniny

Chemický prvek rhodium má bílou barvu. Má elektronovou konfiguraci $[Kr] 4d^8 5s^1$, díky čemuž může nabýt oxidačního stavu I, 0, II, III, V, VI. Nejčastěji se nachází v oxidačním stavu III [4].

Jeho výskyt v přírodě je velmi vzácný, dokonce i v rhodiových rudách je jeho obsah pouhých 4,5% [12].

Výroba rhodia je podobná výrobě platiny. Nejdříve dojde k rozpuštění rudy lučavkou královskou. Následně se ostatní kovy z roztoku odstraní vysrážením s NaOH. Zbylý rhodičitý komplex je redukován vodíkem na čistý kov [26]. Ze všech platinových kovů je rhodium nejdražší.

Tabulka 3.- Fyzikální vlastnosti Rhodia [27]

Chemická značka	Rh
Atomová hmotnost	102,91
Protonové číslo	45
Teplota tání	1970 °C
Teplota varu	3727 °C
Hustota	12,4 g/cm³

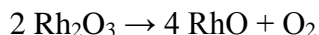
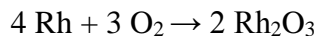
2.2.3.1 Reaktivita

Rhodium je kromě lučavky královské také rozpustné při teplotě 150°C v kyselině chlorovodíkové obohacené kyslíkem, v horké koncentrované kyselině sírové nebo rozpuštěné kyselině hydrogenfosforečné.



Mnoho komplexních sloučenin rhodia má odstíny růžové barvy díky čemuž si také vysloužilo své jméno. Rhodium může reagovat se vzdušným kyslíkem, kterého může pohltnout 2,3 hmotnostních %.

Jeho žiháním můžeme dostat jak jeho oxidy, tak i soli. Tyto sloučeniny lze opětovným zahřátím rozložit [12].



V práškové podobě může být rhodium hořlavé [27].

2.2.3.2 Oxidy

Jednoduchý oxid rhodičitý RhO_2 nelze připravit jinak než za použití silných oxidačních činidel a nelze jej připravit bezvodý, ten má poté velmi dobré adsorbční vlastnosti pro hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Při jeho dehydratování dochází k odštěpení kyslíku a následnému vzniku bezvodého oxidu rhoditého Rh_2O_3 . Ten lze také připravit elektrolytickým štěpením hexachlororhoditanu sodného nebo zahříváním kovu na vzduchu. Oxid rhoditý je černohnědý prášek, ten můžeme posléze srážet alkalickým hydroxidem na žlutou sraženinu v podobě pentahydrátu. Při žihání za sníženého tlaku Rh_2O_3 vznikají nestabilní RhO a Rh_2O [12].

2.2.3.3 Sulfidy

Sulfidy rhodia, přesněji sulfid rhodičný Rh_2S_5 získáme zahříváním chloridu rhodičatého RhCl_4 se sírou. Rh_2S_5 je tmavě šedá krystalická látka která není rozpustná v kyselinách ani v lučavce královské. Stejným způsobem můžeme získat sloučeniny teluru a selenu [12].

2.2.3.4 Halogenidy

Prvním způsobem, jak připravit soli rhodia je přímým slučováním kovu a halogenu za zvýšené teploty, čímž získáme například chlorid rhoditý RhCl_3 , což je červený prášek nerozpustný ve vodě a kyselinách. To ovšem neplatí o jeho hydratované podobě $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ která je rozpustná ve vodě. Hydratovanou podobu získáme rozpouštěním oxidu rhoditého v kyselině chlorovodíkové v podobě červené gelovité hmoty. Při vyšší teplotě dochází k zpětné dehydrataci a následnému rozpadu na chlor a kov. $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ při zvýšené teplotě reaguje s CO za vzniku $\text{Rh}_2\text{OCl}_2(\text{CO})_3$, jenž tvoří tmavě rudé jehlicovité krystaly [12].

2.2.3.5 Komplexní sloučeniny

Na rozdíl od předchozích bodů, které popisovaly, jak rhodium kovalentní sloučeniny tvořilo neochotně, komplexní sloučeniny tvoří velmi ochotně. Ty dělíme na komplexy s centrálním kationtem a na komplexy s centrálním aniontem. Komplexy s centrálním kationtem svými vlastnostmi odpovídají nejvíce solím kobaltu nebo chromu. Mezi hlavní komplexy patří $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{X}$ – halogen hexaaminorhoditý nebo $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{X}_3$ – halogen trisethylrhoditý [12].

2.2.3.6 Toxicita rhodia

U elementárního rhodia nebylo doposud prokázáno, že by mělo toxické účinky na organismus [27]. Z tohoto důvodu je rhodium používáno ve šperkařství například při pokovování stříbra.

Co se jeho sloučenin týče, má rhodium vysoce toxické a karcinogenní účinky.

V přírodě je rhodium nejméně toxické ze všech platinových kovů [27].

2.2.3.7 Rhodium v životním prostředí

Kromě rud se rhodium vyskytuje v minerálech. Mezi nejznámější patří čerepanovit RhAs , miassit $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ nebo kuprorhodsit CuRh_2S [26]. Rhodium se stejně jako platina nachází v přírodě i v podobě částec, jež se nejvíce rozpouští v dešťové vodě o pH 1. V takovémto prostředí se však rozpustí maximálně 1% obsaženého rhodia. V případě, že jde o reálné podmínky je rozpustnost až o 2 řády nižší. Kvůli těmto aspektům je maximální, v přírodě dosažitelná rozpustnost 0,06% [16]. Spolu s ostatními platinovými kovy se rhodium vyskytuje poblíž pozemních komunikací v množství okolo 100 ng/kg.

2.3 Spalovací motory

Spalovací motor je zařízení spalující palivo spolu s okysličovadlem, nejčastěji vzduchem. Směs látek je přiváděna do spalovací komory (válce), kde dochází k zážehu, explozi a okamžitému uvolnění velkého množství plynů a tepla. U starších modelů byla směs přiváděna čistě mechanicky, zatím co v současnosti je přívod řešen počítačem řízenou tryskou. Expandující plyny jsou přeměny pomocí pohyblivého pístu, lopatek či turbíny na mechanickou energii. Vyhořelé palivo potom v podobě výfukových plynů odchází do výfukového systému, kterým je odváděno z motoru. Moderní automobily jsou vybaveny

lambda sondou, umístěnou za katalyzátorem, která měří složení plynů, data posílá do počítače a ten upravuje složení směsi.

Záznam o prvním spalovacím motoru máme již ze 17. století, kdy Samuel Morland poháněl vodní pumpu pomocí střelného prachu. V průběhu let byl motor postupně vylepšován až do roku 1864, kdy byl do prodeje uvedený první moderní spalovací motor. V současné době se tyto motory nacházejí prakticky ve všech odvětvích dopravy a průmyslu a také ve všech velikostech počínaje velikostí 50 cm³ až do velikosti 3 metrů v průměru válce. Účinnost těchto motorů je i v dnešní době bohužel okolo 25%.

Motory rozlišujeme podle stavby, přičemž nejpoužívanější jsou dvoudobé a čtyřdobé. Existují také jiné modely, jako je například Wankelův motor. Dále rozlišujeme motory podle použitého paliva na vznětové a zážehové [28] [29].

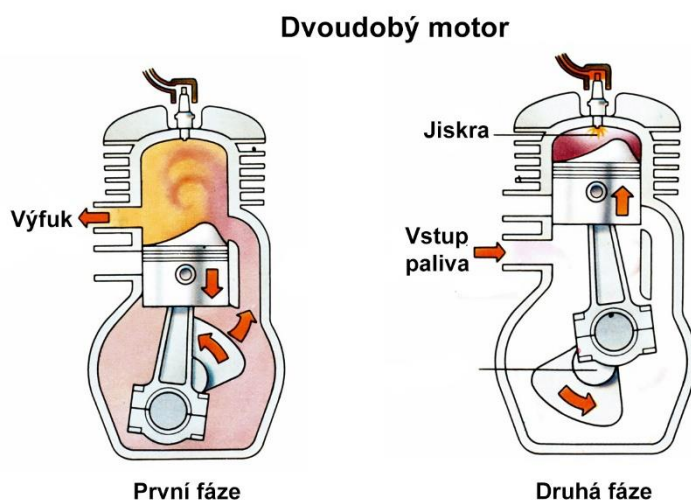
2.3.1 Dvoudobé motory

Dvoudobé motory jsou stavbou jednoduché a lehké. Na rozdíl od čtyřdobých motorů je mazivo přiváděno do válce spolu s palivem. Jejich princip je založen na principu dvou pracovních fází.

V první fázi se píst pohybuje směrem nahoru, přičemž nasaje do klikové skříně směs paliva a zároveň je v prostoru nad pístem stlačena směs paliva a nedohořelých výfukových plynů, které byly částečně nasáty z výfukového systému po fázi číslo dvě.

Ve druhé fázi dochází k zážehu jiskrou, čímž dojde k explozi a prudké expanzi plynů. Píst je stlačován směrem dolů a výfukové plyny odcházejí výfukovým systémem.

V současné době jsou dvoudobé motory používány převážně pro zážehový mechanismus [28] [29].



Obrázek 11.- Dvoudobý motor [30]

2.3.2 Čtyřdobé motory

Čtyřdobé motory jsou, co se stavby týče, složitější a těžší než dvoudobé motory. Oproti dvoudobým motorům je při stejných otáčkách nižší výkon. Je to z důvodu nižšího počtu

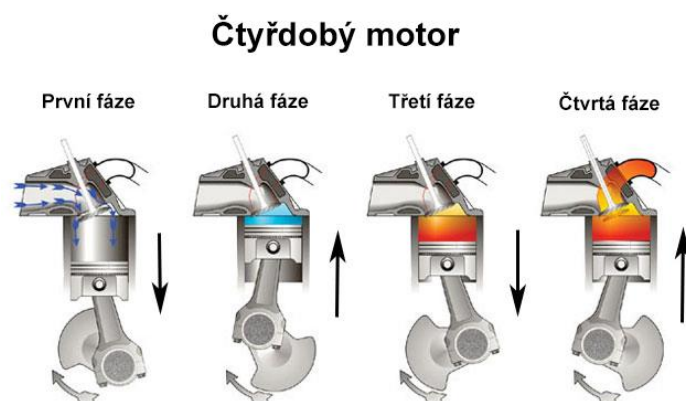
explozí za stejný pracovní cyklus. Na druhou stranu z těchto důvodů je prodloužena doba pro hoření paliva, tudíž je účinnost motoru vyšší.

V první fázi dochází k pohybu pístu směrem dolů, čímž je nasávána palivová směs.

Ve fázi číslo dvě se píst pohybuje zpět nahoru a směs stlačuje

Ve třetí fázi dochází k zážehu, explozi a následné expanzi plynů.

V poslední fázi píst pohybem nahoru vytlačí výfukové plyny do výfukového systému [29] [28].



Obrázek 12.- Čtyřdobý motor [31]

2.3.3 Zážehové motory

Pro zážehové motory je používáno palivo snadno těkavé, jako je benzin nebo etanol, nebo plynné jako zemní plyn či methan. Výhodou těchto motorů je, že nepracují při vysokých tlacích, tudíž není třeba příliš robustní konstrukce bloku motoru. Nevýhodou je, že nemají takovou účinnost jako motory vznětové, tudíž je třeba vyšších otáček [28] [29].

2.3.4 Vznětové motory

Ve vznětových motorech slouží jako palivo nejčastěji nafta. Na rozdíl od benzinových motorů je, v případě čtyřdobých motorů, ve fázi jedna nasán pouze vzduch. Ten je potom stlačen na tlak až 4MPa a teplotu okolo 600°C. Do takto stlačeného vzduchu je vstříknuta nafta čímž dojde k samovznícení [29].

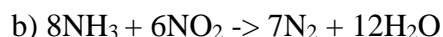
Takový motor dosahuje výkonu při nižších otáčkách, ovšem při vyšších otáčkách výkon ztrácí. Součástí dieselových motorů je také turbodmychadlo, které převpomáhá k dosažení co možná největšího možného tlaku [28] [29].

2.3.4.1 AdBlue

Spolu s vyššími nároky na EURO normy u vznětových motorů byly, kladeny i větší nároky na funkčnost katalyzátorů. To ovšem přineslo problém v podobě vznikajících plynů. Některé výfukové plyny (oxidy) byly redukovány, avšak jiné škodlivé plyny (NO_x) díky vysokým

katalytickým teplotám vznikaly. Tento problém byl vyřešen zmiňovaným aditivem AdBlue (obchodní značka) což není nic jiného než čistý roztok vody a syntetické močoviny. Složení roztoku je 32,5% močoviny a 67,5% vody. Z tohoto důvodu je roztoku také říkáno AUS 32 (z anglického Aqueous Urea Solution).

Pro ideální smíchání AdBlue s výfukovým plynem je roztok vstřikován před katalyzátor. Po vstupu do katalyzátoru vlivem vysokých teplot dojde k štěpení močoviny na plynný amoniak. Ten dále redukuje NO_x na neškodný elementární dusík a vodu [32].



2.4 Euro normy

Euro normy jsou limitní hodnoty stanovující či omezující složení výfukových plynů, jako je CO, NO, NO₂, nespálené uhlovodíky a množství ostatních částic v gramech na kilometr. První Euro norma byla zavedena v roce 1992 a od té doby je každých zhruba pět let upravována. Tyto normy jsou upravovány zvláště pro naftové a benzínové motory. Zavedením těchto norem má být menší dopad skleníkových plynů pro životní prostředí způsobený silniční dopravou.

Tyto normy však platí pouze pro Evropu, zatímco v jiných zemích, například v Indii takováto nařízení nejsou. Z těchto důvodů nemůžou být v Evropě prodávána dovozová vozidla, která tyto normy nesplňují. Euro normy se dále dělí na normy pro lehká vozidla a pro vozidla těžká [33].

2.4.1 Euro normy pro lehká vozidla

Lehkým vozidlem se myslí vozidlo s hmotností do 3,5 tun. Po zavedení EU normy 1 musela být vozidla, která měla tento limit splňovat, vybavena třicestným katalyzátorem. Veškeré hodnoty záleží krom katalyzátoru na celkové konstrukci motoru, jako je vstřikování, vzduchový filtr, elektronika apod. [33].

Tabulka 4.- Euro normy pro lehká dieselová vozidla [34]

Norma	Rok	CO [g/km]	HC [g/km]	HC+NO _x [g/km]	NO _x [g/km]	Ostatní [g/km]
		Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	1996	1	-	0,9	-	0,08
Euro 3	2000	0,64	-	0,56	0,5	0,05
Euro 4	2005	0,5	-	0,3	0,25	0,025
Euro 5	2009	0,5	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	2014	0,5	-	0,17	0,08	0,005

Tabulka 5.- Euro normy pro lehká benzinová vozidla [34]

Norma	Rok	CO [g/km]	HC [g/km]	HC+NO _x [g/km]	NO _x [g/km]	Ostatní [g/km]
		Benzin	Benzin	Benzin	Benzin	Benzin
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	1996	22	-	0,5	-	-
Euro 3	2000	2,3	0,2	-	0,15	-
Euro 4	2005	1	0,1	-	0,08	-
Euro 5	2009	1	0,1	-	0,06	0,005
Euro 6	2014	1	0,1	-	0,06	0,005

2.4.2 Euro normy pro těžká vozidla

Stejně jako u lehkých vozidel byla norma pro těžká vozidla vydána v roce 1992, avšak směrnice byla vydána již v roce 1988. Na rozdíl od dopravních prostředků nejsou definovány emise ve vztahu ke kilometrům, nýbrž k energetickému výdeji g/kWh, proto tyto normy nelze srovnávat [33].

Tabulka 6.- Euro normy pro těžká vozidla [33]

Norma	Rok	CO [g/kWh]		HC [g/kWh]		NO _x [g/kWh]		Ostatní [g/kWh]	
		Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel
Euro I	1992			-	1,23	-	8	-	3,6
Euro II	1996			-	1,1	-	7	-	2,5
Euro III	2000			0,78	0,66	5	5	-	1
Euro IV	2005			0,55	0,46	3,5	3,5	-	0,2
Euro V	2009			0,55	0,46	2	2	0,3	0,2
Euro VI	2014			0,16	0,13	0,46	0,46	0,1	0,1

V současné době je již plánovaná norma EURO 7, která by měla přijít v platnost v letech 2018-2019. Její přesné limity však dosud nejsou známy.

2.4.3 Kauza VW

V říjnu roku 2015 upozornila Americká vládní agentura pro ochranu životního prostředí – EPA, na možné podvádění v oblasti měření emisí u dieselových motorů koncernu Volkswagen. EPA uváděla, že bylo v posledních pěti letech na trh vypuštěno zhruba 482 000 aut, jež měla speciálně upravený software. Tento software byl nastavený tak, aby vždy když docházelo na autě k měření emisí, došlo k přepnutí palivových map. Toto přepnutí mělo za následek mnohonásobné snížení emisí na úkor výkonu. To ovšem ničemu nevadilo, neboť při emisních kontrolách výkon měřen nebyl. Podle agentury EPA díky této úpravě mohlo množství některých zplodin klesnout až 40krát.

Software fungoval na principu vyhodnocování pohybů volantu a kol řídící jednotkou od nastartování motoru. Jelikož pod koncern Volkswagen spadá i značka Audi, týká se problém kromě automobilů, jako jsou Golf nebo Passat i vozů Audi A3 [35].

Již dříve bylo zřejmé, že se schyluje ke stažení naftou poháněných automobilů z výrobních linek, protože technologie potřebná k dosažení potřebných emisních norem je extrémně finančně nákladná a kauza Volkswagen tuto skutečnost jen potvrdila. V současné době je zkrátka velmi těžké vyrobit diesellový automobil, který by splňoval nejvyšší EURO normy a byl zároveň finančně dostupný [36].

2.5 Metody stanovení platinových kovů

2.5.1 Sorpce Pt a Pd na pevné sorbenty

Sorpce je proces, při kterém dochází k zachycení analytu na sorbentu v důsledku čehož je dosaženo jeho pročištění a zkoncentrování. Tato metoda je též známá jako SPE – Solid Phase Extraction [37].

Zařízení pro sorpci se obvykle skládá ze dvou částí. Z kolonky s vhodným sorbentem a dále ze zařízení vyvíjejícího tlak nebo podtlak pro dosažení toku roztoku přes kolonku.

Nejčastěji používaným sorbentem je silikagel, jež je sorbent polární. To je způsobeno hydroxylovou skupinou, která je navázána na křemík. Díky tomu je silikagel lehce kyselé. Tento silikagel však není vhodný pro sorpci kovů, proto je třeba kovy převést do podoby komplexu (nejčastěji s chelatonem), nebo modifikovat samotný silikagel oktadecylem.

Další možností je modifikovat silikagel C18, za použití činidel selektivních pro stanovovaný analyt. Tím je v případě stanovení palladia například činidlo diacetyldioxim, jenž je pro palladium specifickým činidlem [38] [39].

V posledních letech je také věnována pozornost para-sírným derivátům arenů, což je polymer, který díky schopnosti přemísťovat svoji sulfidickou skupinu výborně tvoří komplexy s kationty kovů.

Jako sorbent lze použít i mnoho jiných alifatických či aromatických uhlovodíků nebo také nanotrubiček. Aktuální trh nabízí již předplněné kolonky, jež jsou velmi selektivní pro daný prvek nebo molekulu [37].

Samotný proces sorpce je rozdělen na čtyři části.

První fáze slouží ke kondicionaci, což je proces, při kterém je vytlačen vzduch a sorbent je smočen rozpouštědlem.

V druhé fázi je do kolonky konstantním průtokem vpraven roztok analytu. Rychlost průtoku je vždy taková, aby nedocházelo k vyplavení již nasorbovaného analytu.

V třetí fázi je kolona promyta vhodným rozpouštědlem, což má za následek vyplavení nežádoucích látek. Kolonka může být posléze vysušena vzduchem.

Poslední čtvrtá fáze slouží k eluci sorbovaného analytu z kolonky vhodným elučním činidlem. Takto připravený analyt je dále zpracováván a analyzován [38] [37] [39].

2.5.2 Voltametrie

Voltametrie je elektrochemická metoda sloužící převážně k analyzování prvků či iontů. Je založená na principu, kdy dochází ke změně potenciálu elektrody v závislosti na proudu, jenž prochází zkoumaným vzorkem. Voltametrie je nejčastěji používána ke stanovení těžkých kovů jako jsou měď, zinek, platina, mangan a další. Dále pak je možné stanovit anionty kyslíkatých halogenidů a v neposlední řadě některé organické sloučeniny většinou s obsahem dusíku, kyslíku nebo halogenu jako jsou například nitrosloučeniny [41].

Samotná instrumentace spočívá v elektrodě, jež je tvořena kapkovou elektrodou tvořenou rtutí. Díky tomu, že rtuťová kapička přibližně každé 4 vteřiny ukápne, je povrch elektrody stále čistý. Nevýhodou však je, že odkapávání způsobuje signálové oscilace.

Další možností je použití elektrody rotující, která je nejčastěji tvořena skelným uhlíkem nebo platinou. Dále pak je součástí zařízení elektroda nepolarizovatelná (referentní) elektroda, jež má stabilní potenciál. Jako ty se používají nasycené kalomelové elektrody. V neposlední řadě je třeba zdroj jednosměrného napětí, jež můžeme dle potřeby zvyšovat a snímač proudu mikroamper metr. V současné době jsou tyto přístroje připojeny na osobní počítač, pro automatické zapisování a vyhodnocování dat [42].

Veškeré moderní varianty voltametrie pracují na tomto základním principu avšak instrumentace je někdy mnohokrát složitější, z důvodů větších nároků na přesnost měření. Jednou z mnoha takových změn je například, postupně, mikro šnekem vytlačovaná kapička rtuti. Díky tomu nedochází k oscilacím signálu.

Výsledkem takového měření je takzvaná polarografická křivka, jejíž osa $x - E$ nám udává kvalitu, zatímco výška na ose $y - I$ určuje kvantitu [41] [42].

2.5.3 Atomová absorpční spektrometrie

Metoda je založená na absorpci elektromagnetického záření v oblasti UV-VIS zkoumanými atomy. Při styku fotonu s elektronovým obalem atomu dojde k excitaci elektronu a následné změně intenzity záření. Atomový absorpční spektrometr je složen ze zdroje, atomizátoru, monochromátoru a detektoru [40].

Jako zdroj záření je používána výbojka s dutou katodou. Ta je sestavena z kovové katody, která je vyrobena právě ze stanovaného kovu nebo alespoň stanovovaný kov obsahuje [40]. Anoda je nejčastěji molybdenový nebo wolframový drát. Celá výbojka je vyplněna vzácným plynem, jako je neon nebo argon. Po dodání napětí zhruba 400 V dojde ionizaci plynu uvnitř katody. Tyto atomy narážejí do atomů katody. To má za následek excitaci, deexcitaci a následné emitování charakteristického záření [41]. Toto záření je posléze směřováno do atomizátoru.

Atomizátor je místo, sloužící k přeměně zkoumaného vzorku na volné atomy. Atomizátor dosahuje teploty 2000 – 3000°C. Existují dva druhy atomizátoru. [40]

Plamenový atomizátor funguje na principu, převodu vzorku na aerosol a jeho smísen se směsí topného plynu a oxidovadla (např. acetylen se vzduchem). Poměrem těchto složek lze upravovat typ plamene z oxidačního na redukční a naopak. Tato směs posléze ústí v hořáku, jež má podobu úzké šterbiny. Nejčastější délka hořáku je 50 mm což zajišťuje dostatečně velkou tloušťku absorpční vrstvy [41]. Nevýhodou této techniky je potřeba většího objemu vzorku.

Elektrotermický atomizátor funguje na principu, kdy je do grafitové trubice (kyvety) o velikosti zhruba 20-50 mm je nanášeno velmi malé množství vzorku v rozsahu několika mikrolitrů. Celá kyveta je umístěna do ochranné atmosféry tvořené argonem. Následně je indukci během tří částí ohřívána až na 3500°C. V první části dochází k sušení, následně k odpaření a v poslední části k atomizaci analytu. Takto zatomizovaný vzorek je následně vystaven charakteristickému záření z výbojky s dutou katodou [40].

Monochromátor, slouží k nastavení přesné vlnové délky. K tomu je používáno mřížky, jež je mechanicky otáčena.

Detektor je poslední částí atomového absorpčního spektrometru. Je umístěn v těsné blízkosti za monochromátorem. Jeho součástí je fotonásobič a fotokatoda, která detekuje tok záření. Jeho citlivost je od 190 do 900 nm.

Atomovým absorpčním spektrometrem lze stanovit prakticky všechny kovy z periodické tabulky prvků [40].



Obrázek 13.- Atomový absorpční spektrometr

2.5.4 ICP-MS

Tandemová technika indukčně vázaného plazmatu a hmotnostního spektrometru je jednou z nejpoužívanějších metod prvkové analýzy.

Samotná hmotnostní spektrometrie je založena na měření přesné hmotnosti molekuly nebo atomu. Instrumentace hmotnostních spektrometrů je založená na zdroji iontového záření, analyzátoru neboli separátoru a detektoru. Jako zdroj se v tomto případě používá hořák s indukčně vázanou plazmou. V hlavici hořáku je argon. Kolem hlavice je umístěna indukční cívka tvořena zhruba třemi závity vinutí. Do této cívky je vháněno vysoké napětí, jež produkuje extrémně silné elektromagnetické pole. To má za následek ionizaci argonu. Do této argonové plazmy je posléze přiváděn vzorek, a jelikož vnitřní teplota plazmy dosahuje až 10 000°C, dochází i k okamžité ionizaci vzorku. Z hořáku poté proud iontů vchází do analyzátoru [41] [43].

Známe mnoho typů analyzátorů, avšak nejčastěji jsou využívány kvadrupólový analyzátor a iontová past.

Kvadrupól pracuje na principu působení pole na iont. Je tvořen čtyřmi rovnoběžnými tyčemi, přičemž je do dvou protilehlých pouštěn vždy stejný potenciál. Iont procházející takovýmto polem vykonává nepravidelný pohyb, což má za následek vychýlení nechtěných iontů mimo dráhu letu iontů stanovovaných. Nevýhodou tohoto analyzátoru je však to, že dochází k častému končení iontů na jedné z tyčí.

Iontová past funguje na principu jako kvadrupól, avšak ve třech rozměrech. Ionty přicházejí do iontové pasti, kde dochází k tvoření pulsního elektromagnetického pole. Ionty jsou chyceny a ustáleny. Následuje zvyšování napětí a postupnému vypuzování iontů, které směřují do detektoru [43].

Dle použitého analyzátoru je volen detektor. Často je používána tzv. Faradayova cela, v níž je energie iontu využita na vytvoření elektronů, které jsou zpracovávány.

Celá analýza probíhá za velmi nízkého tlaku. Výhodou použití hmotnostního spektrometru je v případě kvalitativní analýzy možnost použití knihoven, tudíž není zapotřebí měření kalibračních křivek či jiných dat určujících, o jaký prvek či molekulu se jedná avšak při určování kvality je kalibrační křivka potřebná [41] [43].

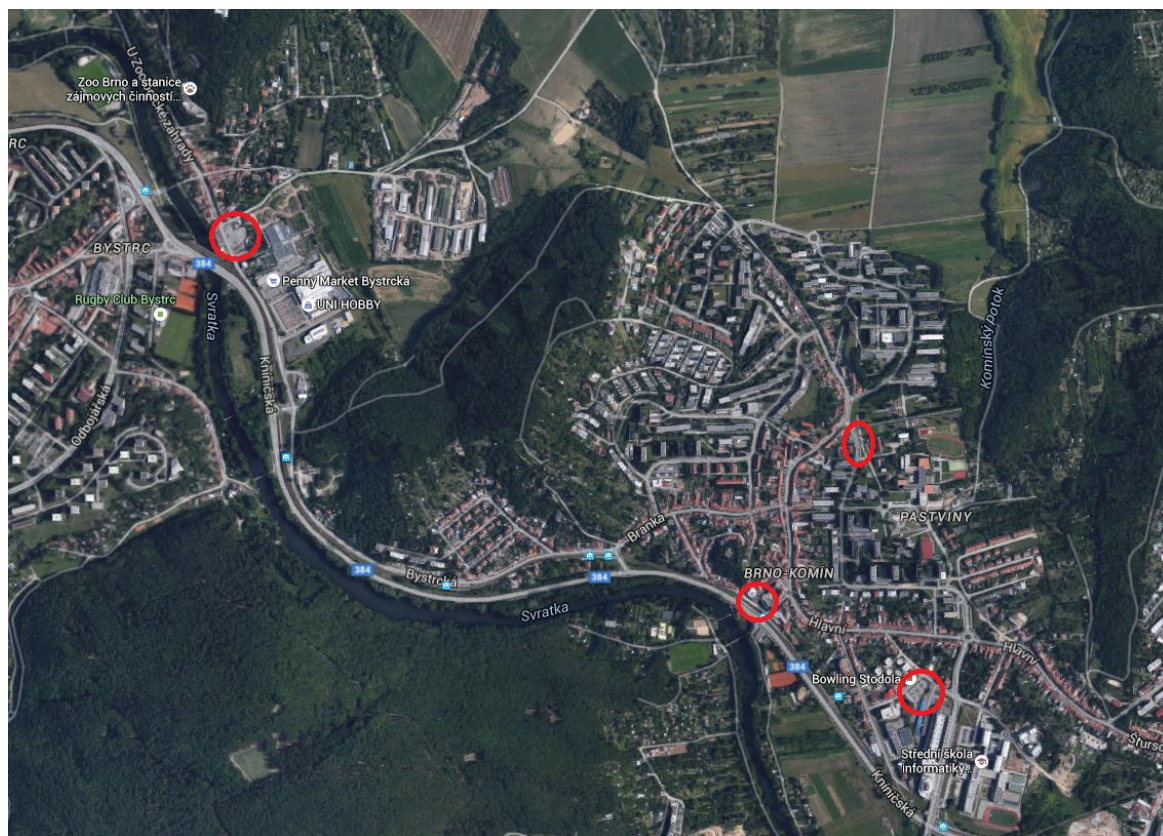
3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Vzorkování a úprava vzorků

Vzorky byly odebrány ze sedimentačních nádob, jež se nacházejí u vstupu do kanalizace na vybraných frekventovaných parkovištích.

Jedním z nich bylo frekventované parkoviště u Brněnské Zoologické zahrady o GPS souřadnicích 49.226731, 16.534908.

Další z vzorků byl směsný vzorek z více parkovišť městské části Brno-Komín.



Obrázek 14.- Mapa míst odběru vzorků

Sedimentační nádoby slouží k sedimentaci pevných částí, které se do kanalizace dostávají při dešťových srážkách nebo například při tání sněhu.

Vzorky byly v laboratoři nejdříve dekantovány. Kapalina nad sedimentem byla slita do kádinky o obsahu 500 ml a sediment byl rozprostřen do Petriho misek na filtrační papír o rozměrech 50 x 50 cm. Filtrační papír s Petriho miskami se vzorky byl poté vložen do digestoře. Za laboratorní teploty byly vzorky sušeny cca 7dní. Po usušení byly vzorky rozdrceny, homogenizovány a uskladněny pro pozdější stanovování.



Obrázek 15.- Vzorky

4 ZÁVĚR

Ačkoliv jsou platinové kovy hojně využívány s dobrým záměrem zbavení automobilového průmyslu toxických plynů nebo pomoci pacientů v boji s rakovinou, jejich nadměrné používání může mít negativní vlivy na chod ekosystému. V současné době jsou již vyvíjeny katalyzátory na bázi jiných kovů a materiálů, které by neměly takové toxické vedlejší účinky právě jako platinové kovy. Ovšem s přibývajícími a zpřísňujícími se normami pro automobilové emise se hodnoty platinových kovů v životním prostředí stále zvyšují. Nahrazení současných katalytických metod, založených na platinových kovech, potrvá ještě pár desetiletí.

Také v oblasti léčiv jsou vyvíjeny metody na bázi jiných látek, například organických sloučenin. I zde však potrvá delší dobu, než dojde k úplnému nahrazení léčiv na bázi platiny, protože celosvětově jsou nejdostupnější právě „platinové“ léky.

Z těchto důvodů je třeba sledovat, jak povrchové tak i odpadní vody dostupnými analytickými metodami, pro co možná nejlepší dokumentaci vývoje koncentrací. Díky výsledkům bude poté možné, případně poukázat na problémy týkající se alergií, chronických nemocí nebo hynutí citlivějších vodních organismů právě v důsledku zvýšených koncentrací platinových kovů ve vodních ekosystémech.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Autolexicon [online]. b.r. [cit. 2016-01-03]. ISSN 1804-2554. Dostupné z: <http://www.autolexicon.net/cs/articles/katalyzator/>
- [2] Obrázek katalizátor [online]. b.r. [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: <http://www.mastermuffler.net/wp-content/uploads/2012/02/4551977541.jpg>
- [3] Catalytic converters: the theory of operation and *functional diagnosis manual*. *Catalytic Converters* [online]. b.r. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: <https://www.catalyticconverters.com/history/>
- [4] KLIKORKA, Jiří a Josef HANZLÍK. *Názvosloví anorganické chemie: pravidla k roku 1979 : vypracováno českou komisí pro názvosloví anorganické chemie*. Vyd. 2. Praha: Academia, 1980, 170 p.
- [5] TOUŽÍN, Jiří. Stručný přehled chemie prvků. V *Tribunu EU* vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008, 225 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [6] ZEINER, Michaela, Mihaly OVARI, Gyula ZARAY a Ilse STEFFAN. *A study of the exposure of various population groups to platinum in Vienna (Austria) through urine analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. *Microchemical Journal* [online]. 2009, **93**(1), 22-24 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1016/j.microc.2009.04.002. ISSN 0026265x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X09000435>
- [7] Platinum price [online]. 2016 [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/platinum/all/>
- [8] Palladium price [online]. 2016 [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/palladium/all/>
- [9] Rhodium price [online]. 2016 [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/rhodium/all/>
- [10] Periodická tabulka. Platina [online]. b.r. [cit. 2015-12-20]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/78.html>
- [11] WINTER, Mark. WebElements periodic table. Platinum [online]. b.r. [cit. 2015-12-21]. Dostupné z: <http://www.webelements.com/platinum/>
- [12] LUKEŠ, Ivan a Zdeněk MIČKA. *Anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1998, 229 s. ISBN 80-718-4663-5.
- [13] Chelation Medical Center. Platinum [online]. b.r. [cit. 2015-12-21]. Dostupné z: http://www.chelationmedicalcenter.com/platinum_toxic_heavy_metal.html
- [14] Lenntech. Platinum [online]. b.r. [cit. 2015-12-22]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/pt.htm>
- [15] WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE. 6.11 *Platinum* [online]. Copenhagen, Dánsko, 2000 [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0015/123081/AQG2ndEd_6_11Platinum.PDF

- [16] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René VAN GRIEKEN. *Platinum group elements in the environment and their health risk. Science of The Total Environment* [online]. 2004, 318(1-3), 1-43 [cit. 2016-03-13]. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969703003723>
- [17] MAVROIDI, Barbara, Marina SAGNOU, Kostas STAMATAKIS, Maria PARAVATOU-PETSOTAS, Maria PELECANOU a Constantinos METHENITIS. *Palladium(II) and platinum(II) complexes of derivatives of 2-(4'-aminophenyl)benzothiazole as potential anticancer agents. Inorganica Chimica Acta* [online]. 2016, 444, 63-75 [cit. 2016-03-13]. DOI: 10.1016/j.ica.2016.01.012. ISSN 00201693. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169316000232>
- [18] BOBEK, Vladimir, Daniela PINTEROVA, Katarina KOLOSTOVA, Michael BOUBELIK, Joshua DOUGLAS, Petr TEYSSLER, Jiri PAVLASEK a Josef KOVARIK. Streptokinase increases the sensitivity of colon cancer cells to chemotherapy by gemcitabine and cis-platine in vitro. *Cancer Letters* [online]. 2006, **237**(1), 95-101 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1016/j.canlet.2005.05.030. ISSN 03043835. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304383505005136>
- [19] Cisplatina. Adipogen [online]. b.r. [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: http://www.adipogen.com/media/catalog/product/a/g/ag-cr1-3590_cisplatin_web.png
- [20] CIDLINOVÁ, Anna. MONITORING KOVŮ PLATINOVÉ ŘADY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ. Praha, b.r..
- [21] Periodická tabulka. Palladium [online]. b.r. [cit. 2015-12-22]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/46.html>
- [22] Lenntech. Palladium [online]. b.r. [cit. 2015-12-22]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/pd.htm>
- [23] MELBER, Christine, Detlef KELLER a Inge MANGELSDORF. *Palladium* [online]. Geneva: World Health Organization, 2002 [cit. 2016-02-12]. ISBN 9241572264. Dostupné z: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42401/1/WHO_EHC_226.pdf
- [24] CHEN, Mingliang, Sangxia CHEN, Mi DU et al.. *Toxic effect of palladium on embryonic development of zebrafish. Aquatic Toxicology* [online]. 2015, **159**, 208-216 [cit. 2016-03-01]. DOI: 10.1016/j.aquatox.2014.12.015. ISSN 0166445x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166445X14003889>
- [25] ZEREINI, Fathi a Friedrich ALT. *Palladium emissions in the environment: analytical methods, environmental assessment and health effects*. New York: Springer, 2006. ISBN 35-402-9219-5.
- [26] Periodická taulka. Rhodium [online]. b.r. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/45.html>
- [27] Lenntech. Rhodium [online]. b.r. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/rh.htm>
- [28] KOŽOUŠEK, Josef. *Spalovací motory*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1956, 597 s. : il., tab.

- [29] MACEK, Jan. Spalovací motory. 2. vydání. V Praze: České vysoké učení technické, 2012, 262 stran : ilustrace. ISBN 9788001050156.
- [30] Two stroke engine [online]. b.r. [cit. 2016-02-14]. Dostupné z: <http://i.stack.imgur.com/wbkTV.gif>
- [31] Four stroke engine [online]. b.r. [cit. 2016-02-14]. Dostupné z: http://image.stockcarracing.com/f/9445762/scrp_0801_02_z+twelve_budget_output+four_stroke_diagram.jpg
- [32] Focus on catalysts [online]. Oxford: Elsevier Advanced Technology, [199-]- [cit. 2016-04-06]. ISBN 1873-7013. ISSN 13514180. Dostupné z: <http://www.journals.elsevier.com/focus-on-catalysts>
- [33] LINDQVIST, Kajsa. AirClim [online]. 2012 [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://www.airclim.org/sites/default/files/documents/Factsheet-emission-standards.pdf>
- [34] Dieselnet [online]. b.r. [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
- [35] MILER, Petr. Autoforum: exkluzivní motoristický magazín. Autoforum [online]. b.r. [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: <http://www.autoforum.cz/zajimavosti/vw-ma-prusvih-jako-hrom-chytre-podvedl-emisni-testy-2-0-tdi-hrozi-mu-obri-pokuta/>
- [36] DVOŘÁK, František. Kauza VW: o svůj diesel se nebojte, o jejich budoucnost ano. IDNES [online]. b.r. [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: http://auto.idnes.cz/kauza-vw-cuf-ak_aktual.aspx?c=A150922_183806_ak_aktual_fdv
- [37] FAYEMI, Omolola, Adeniyi OGUNLAJA, Pierre KEMPGENS, Edith ANTUNES, Nelson TORTO, Tebello NYOKONG a Zenixole TSHENTU Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers. Minerals Engineering [online]. 2013, **53**, 256-265 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.06.006. ISSN 08926875. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687513001945>
- [38] RAJIV GANDHI, Muniyappan, Manabu YAMADA, Yoshihiko KONDO, Atsushi SHIBAYAMA a Fumio HAMADA. P-Sulfonatothiacalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue. Journal of Industrial and Engineering Chemistry [online]. 2015, 30, 20-28 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.04.024. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15001549>
- [39] GUIBAL, E, N VON OFFENBERG SWEENEY, M.C ZIKAN, T VINCENT a J.M TOBIN. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives. International Journal of Biological Macromolecules [online]. 2001, **28**(5), 401-408 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/S0141-8130(01)00130-1. ISSN 01418130. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813001001301>
- [40] KAŇA, Antonín a Oto MESTEK. Atomová absorpční spektrometrie [online]. Praha: VŠCHT, b.r., 85 s. [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
- [41] SOMMER, Lumír. Základy analytické chemie. Vyd. 1. Brno: VUTIUUM, 2000, 347 s.

ISBN 80-214-1742-0.

- [42] PATRIARCHE, G.J. a J.-C. *VIRE Applications of polarography and voltametry in analysis for drugs*. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1987, 196, 193-204 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)83084-6. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267000830846>
- [43] BALCAEN, Lieve, Eduardo BOLEA-FERNANDEZ, Martín RESANO a Frank VANHAECKE. *Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review*. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2015, **894**, 7-19 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1016/j.aca.2015.08.053. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000326701501065X>